

Bibliographic Information

Polyester molding compositions with good color stability. Nakamura, Yoshitsugu; Kawase, Shoji; Inata, Hiroo; Kurisu, Shizuka. (Teijin, Ltd., Japan). Japan. Kokai (1975), 7 pp. CODEN: JKXXAF JP 50067355 19750606 Showa. Patent written in Japanese. Application: JP 73-116763 19731019. CAN 84:60505 AN 1976:60505 CAPLUS (Copyright 2002 ACS)

Patent Family Information

<u>Patent No.</u>	<u>Kind</u>	<u>Date</u>	<u>Application No.</u>	<u>Date</u>
JP 50067355	A2	19750606	JP 1973-116763	19731019
JP 54037632	B4	19791116		

Abstract

Blend compns. contain polyesters derived chiefly from tetramethylene glycol 100, polycarbonates 5-500, vinyl monomer-grafted butadiene copolymer 1-100, and P-contg. compds. 0.001-30 parts. The compns. have good moldability, chem. resistance, mech. properties, heat-distortion resistance, and color. Thus, a compn. of poly(tetramethylene terephthalate) [24968-12-5] 100, bisphenol A polycarbonate [24936-68-3] 50, butadiene-methyl methacrylate-styrene graft copolymer [25053-09-2] derived from 40 parts 60:40 Me methacrylate-styrene and 60 parts SBR 15, and NaH₂PO₄ [7558-80-7] 1.0 part was extruded at 250° and injection-molded to give a 3-mm × 50-mm-diam. disk having color value b 2.1, compared with 8.1 for a similar disk without NaH₂PO₄. Similarly used were triphenyl phosphite [101-02-0], triphenyl phosphine [603-35-0], and 9 other P-contg. compds., and similarly blended was poly(tetramethylene 2,6-naphthalenedicarboxylate) [28779-82-0].

⑯ 日本国特許庁

公開特許公報

⑩ 特開昭 50-67355

⑪ 公開日 昭50(1975) 6. 6

⑫ 特願昭 48-116763

⑬ 出願日 昭48(1973) 10. 19

審査請求 未請求 (全7頁)

序内整理番号 6023 48 7333 48
7365 48 6843 48
7365 48 7202 48

⑭ 日本分類	⑮ Int.CI ²
25(D)D328	C08L 67/02
25(D)D348	C08L 69/00
25(D)B211.22	C08K 5/49//
25(A)A231.6	C08L 67/02
25(C)C142.18	C08L 69/00
25(C)C318.1	C08L 9/00
	C08L 25/10
	C08L 33/10

最終頁へつづく

明細書

1. 発明の名称

ポリエスチル組成物

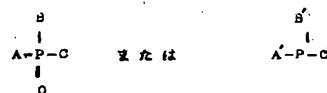
2. 特許請求の範囲

テトラメチレングリコールを中心とするグリコール成分とするポリエスチル 100 重量部当り、

(a) ポリカーボネット 5 ~ 50 0 重量部

(b) ブタジエン系重合体にビニル系重合体をグラフト結合せしめて得られたグラフト重合体 1 ~ 10 0 重量部、及び

(c) 一般式



但し、A, B, C 及び A', B', D' は R, -OR または 1 価の有機基。R は R' または 1 価の有機基。A, B, D 成分は A', B', D' のうちの三者が相異なつても、これらの二以上が同一でもよく、またこれらの二者以上が

相互に連結して環を形成してもよい。
で表わされるリン化合物およびその金属塩より成る群から選ばれた 1 種または 2 種以上 0.01 ~ 3.0 重量部を配合せしめたことを特徴とするポリエスチル組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明はポリエスチル組成物に関する。特に詳しくは芳香族ポリエスチル。芳香族ポリカーボネット、およびポリブタジエン系グラフト共重合体よりなる成形体、耐熱品性、機械的特性、耐熱变形性、および色調のすぐれたポリエスチル組成物に関する。

本発明はポリエスチル組成物に関する。特に詳しくは、高い熱変形温度と優れた色調を有するポリエスチル組成物を提供しようとするものである。

テトラメチレングリコールを中心とするグリコール成分とするポリエスチル。例えばポリテトラメチレンテレフタレート、ポリテトラメチレン-2,6-ナフタリンジカルボキシレート等は、

結晶化速度が大で、通常の成形条件で成形性が優れ、しかも耐薬品性や耐摩耗性も良好なので射出成形や押出成形の素材として注目されてい
る。しかし、これらのポリエスチルは熱変性温
度が充分高いものではないので、その用途が制
約されるという欠点があつた。

本発明者は、前記ポリエスチルのすぐれた特徴を損なうことなく熱変形温度を向上させるべく検査研究の結果、前記ポリエスチルにポリカーボネート及びポリブタジエン系グラフト共重合体を適当量混合すると前記改良が達成されることを見出し、先に検査した。しかし、前記ポリエスチル、ポリカーボネート及びポリブタジエン系グラフト共重合体の組成物は黄色に着色するという欠点を持つていて、本発明者は該組成物の着色をなくすべく検査研究の結果、下記一般式1または2で表わされるリン化合物またはその金属塩を適当量加えるならば該組成物の着色を防止できることを見出し、本発明に到達した。

成る群から選ばれた 1 種または 2 種以上 0.001
~ 3.0 密度部

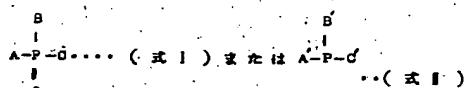
を配合せしめたことを特徴とするポリエスチル
組成物である。

本発明に用いるテトラメチレングリコールを主たるグリコール成分とするポリエスチルとは、グリコール成分の70モル%以上がテトラメチレングリコールで占められるポリエスチルを意味する。特に、グリコール成分の80モル%以上がテトラメチレングリコールで占められるものが好ましい。グリコール成分の30モル%以下、好ましくは20モル%以下の範囲で他種グリコール、例えばエチレングリコール、トリメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、デカメチレングリコール、シクロヘキサンジメチロール、ネオペンチレングリコール等を共重合させてもよい。該ポリエスチルのカルボン酸成分として、テレフタル酸、イソフタル酸、2,6-ナフタリンジカルボン酸、2,7-ナフタリンジカルボン酸、1,5-ナフタリンジカルボ

即ち、本発明は、テトラメチレングリコールを主たるグリコール成分とするポリエステル 100 重量部当り、

(a) ポリカーボネート 5~100 露量部
 (b) プタジエン露合体にビニル基露合体をグラフ
 ト露合せしめて得られたグラフト露合体 1~
 100 露量部、及び

(o) — 背 守



但し、A、B、O及びA'、B'、O'はH、-OHまたは1価の有機基。RはHまたは1価の有機基。A、B、O或はA'、B'、O'のうちの三者が相異なつても、これらの二者以上が同一でもよく。またこれらの二者以上が相互に連結して環を形成してもよい。

で表わされるリン化合物およびその金属塩より

申す。4,4'-ジフェニルジカルボン酸、4,4'-ジフェノキシエタンジカルボン酸、2-オキシ安息香酸、セバチエン酸、アジピン酸等が例示される。該カルボン酸成分はその70モル%以上が芳香族カルボン酸で占められることが好ましく、特に70モル%以上がテレフタル酸及び/または2,6-ナフタリンジカルボン酸であることが好ましい。また、該ポリエステルは極限粘度が1.3~1.5のものが好ましい。

本発明に用いるポリカーボネットはビスフェノールを主原料としてホスゲン法またはエステル交換法により製造されるものである。原料ビスフェノールとして、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-プロパン(即ちビスフェノールA)、1,4-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-シクロヘキサン(即ちビスフェノールZ)等が例示される。該ポリカーボネットは平均分子量が1,万ないし10万のものが好ましい。

ポリカーボネートの添加割合は、ポリエスチル 100 部量部当たり、5~100 部量部、好み

しくは 1.0 ~ 7.0 露量部である。ポリカーボネートの割合が 5 露量部より少いと熱変形温度の向上は僅少で実用上価値がなく、10.0 露量部より多いと前記ポリエチレンの成形性、耐薬品性等の優れた特性を損なうことになるので好ましくない。

本発明に用いられるポリブタジエン系グラフト重合体はブタジエンを50モル%以上含むブタジエン系重合体と1種以上のビニル系微量体とのグラフト共重合体が好ましい。

かかるビニル系樹脂体としては、例えばメタクリル酸エステル；芳香族モノビニル化合物、シアン化ビニル化合物およびこれ等の混合物よりなる等から選ばれた1種以上の樹脂体をあげることが出来る。これ等のビニル系樹脂体の具体例としては、炭素数1～4のメタクリル酸のアルキルエステル、好ましくはメタクリル酸メチル、ステレン、ビニルトルエン、ヨーメチルステレン、核ハロゲン化ステレン、ビニルナフタレン等の芳香族モノビニル化合物、好ましく

フト共重合体製造に際し、反応生成物に形成されるかもしれないグラフトしていない共重合体は、それを合んだまま使用しても差支えない。

本発明の組成物には、前記式1で表わされるリン化合物及び／または前記式2で表わされるリン化合物またはその金属塩を添加する。前記式1においてもA', B', C'の三者が相違なつてもこれらの二者以上が同一であつてもよく。またこれらの二者以上が相互に連結して環を形成してもよい。前記式2におけるA'', B'', C''についても同様である。これらの式で表わされるリン化合物として、リン酸トリメチル、リン酸メチルジエチル、リン酸トリエチル、リン酸トリイソプロピル、リン酸トリプチル、リン酸トリフェニル、リン酸トリベンジル、リン酸トリシクロヘキシル等のリン酸エスチル；亜リン酸；亜リン酸トリメチル、亜リン酸トリエチル、亜リン酸トリプチル、亜リン酸トリ(エチドロキシブチル)、亜リン酸トリフェニル等の亜リン酸エスチル；フェヌル酸；フェニ

はステレン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、 α -ハロゲン化アクリロニトリル等のシアン化ビニル化合物、好ましくはアクリロニトリルをあげることが出来る。

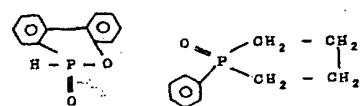
上記グラフト共重合体のグラフト率は 1.5 ~ 2.00% であることが必要であり、3.0 ~ 1.20% が特にほしい。なお、本発明においてグラフト率とは以下の式により算出した値(%) である。

$$\text{ゲラフト率(%)} = \frac{\text{アセトン不溶分の重量}}{\text{グラフト共重合体中のブタジエン系化合物の重量}} \times 100$$

但し、式中アセトン不溶分はグラフト共重合体をアセトンに充分浸漬させた後、遠心分離によって不溶沈澱物を採取して測定した。

本発明で用いるグラフト共重合体は、それ自体公知の塊状重合、懸滴重合、塊状一懸滴重合、懸滴重合、あるいは乳化重合のいずれの方法によつて製造したものでも使用出来る。又、グラ

ルフオスフオン酸、フェニルフオスフオン酸フェニル、フェニルフオスフオン酸ジフェニル、フェニルフオスフオン酸フェニル等のフェニルフオスフオン酸の導体；フェニルフオスフイン酸；フェニルフオスフイン酸、ジメチルフオスフイン酸ジメチル、メチルフオスフイン酸フェニル等のフオスフイン酸の導体；トリフェニルフオスフイン等のフオスフイン酸の導体；トリフェニルフオスフインオキシド。



で示される化合物あるいはその金属塩等が例示される。これらのリン化合物の金属塩は、例えればリチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、ルビシウム塩、セシウム塩、マグネシウム塩、カルシウム塩、ストロンチウム塩、バリウム塩、マンガン塩、鉄塩、コバルト塩、ニッケル塩、亜鉛塩、銀塩、カドミウム塩、アルミニウム塩、錫塩の如き金属の塩等が例示される。こ

特開昭50-67355 (4)

これらのリン化合物又はその金属塩は1種のみを用いても2種以上を用いてもよく、その添加量は、ポリエステル100重量部当たり0.001～3.0重量部、好ましくは0.01～3重量部である。添加量が0.001重量部より少ないと組成物が黄色に着色するのを充分に防ぐことができず、3.0重量部より多く添加しても本発明の効果は直打ちとなるので無意味である。

本発明の組成物を調製するには、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリブタジエン系グラフト重合体及びリン化合物又はその金属塩の四者を成型までの任の段階で任の順序で混合すればよい。従つて、例えば

① ポリエステルの重合用原料や重合途中の中間生成物にリン化合物又はその金属塩を添加し、得られたポリエステル、ポリカーボネートとポリブタジエン系グラフト重合体とを成型時、またはそれ以前に併触混合する方法。

② 重合を完結したポリエステルにリン化合物、またはその金属塩を付着または混合したもの

と、ポリカーボネート及びポリブタジエン系グラフト重合体とを成型時またはそれ以前に併触混合する方法。

③ ポリカーボネートにリン化合物又はその金属塩を付着または混合したものと、ポリエステル及びポリブタジエン系グラフト重合体とを成型時またはそれ以前に併触混合する方法。

④ ポリブタジエン系グラフト重合体の重合途中や中間生成物にリン化合物又はその金属塩を添加し、得られたポリブタジエン系グラフト重合体とポリエステル及びポリカーボネートとを成型時、またはそれ以前に併触混合する方法。

⑤ ポリエステル、ポリカーボネート、ポリブタジエン系グラフト重合体及びリン化合物又はその金属塩の四者を成型時またはそれ以前に同時に添加し併触混合する方法。

前記①～⑤の方法で併触混合する代りに導管を用いて導管となし、均一に混合した後導

性を除去する方法

等、任の方法を採用できる。併触混合中にポリエステルとポリカーボネートが相互に反応して軟性が変化するのを押えるため、前者の導管混合時間は50分以下、特に10分以下にするのが好ましい。

本発明の組成物は、種々の添加剤、例えば安定剤、増塑剤、燃焼剤、倍化剤、促進剤、抽油剤（例えばガラス抽油剤）、光沢剤、着色剤等を含有してもよい。

本発明の組成物は熱変形温度及び撃撃温度が高く、耐摩耗性、耐候性及び色調が優れている。

以下、実施例により本発明を詳述するが、これらにより本発明が実定されるのではない。例中ににおいて「部」は重量部を意味する。また主要測定値は以下の方法により測定したものである。

〔極限粘度〕 オルソクロロフェノールを溶媒として35℃で測定した。

〔色調〕 ハンター型カラーメーターにより、

4.4.0の値を測定した。

実施例1～16及び比較例1

120℃で5時間乾燥したポリタトラメチレンテレフタレート（極限粘度0.72）、2.2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパンのポリカーボネート（極限粘度0.68）ブタジエン系グラフト共重合体（ブタジエン70重量部とステレン30重量部との共重合体60重量部にメタクリル酸メチル60重量部とステレン40重量部とをグラフト重合して得たもの；グラフト率57.3%）、及びリン化合物又はその金属塩（第1表参照）を所定の割合で配合し、エクストルーダーを用いて250℃で併触混合押出成形しペレット（直徑約15mm、長さ約5mmの円柱状）を得。更にこれを射出成形して円板（厚さ3mm、直径50mm）を作り。その色調を測定した結果を第1表に示した。なお、比較のため、リン化合物又はその金属塩を添加しない

円板を同様に成形し、そのものについての同様な測定結果も併記した。

第 1 表

例	組成				色調		
	ポリブチレンテレ フタレート (部)	ポリカーボネ ート (部)	ブタジエン系 グラフト共重 合体 (部)	リソ化物又はその金属塩	濃度 部	添加量 部	L a b
実験例 1	100	10	10	重リン酸トリフェニル	0.2	9.0.3	-0.8 +4.3
" 2	100	30	10	重リン酸	0.05	8.9.5	-0.6 +5.9
" 3	100	40	20	重リン酸トリメチル	0.5	8.8.8	-0.9 +3.1
" 4	100	50	5	フェニルfosフオノ酸	0.1	9.0.0	-1.0 +4.6
" 5	100	80	15	リン酸	0.05	8.6.1	-0.5 +5.8
" 6	100	100	20	トリフェニルfosフオノ酸	0.5	8.6.8	-1.1 +2.3
" 7	100	300	40	重リン酸	1.0	8.4.4	-0.8 +5.6
" 8	100	20	5	重リン酸アルミニウム	0.05	8.9.3	-0.6 +4.0
" 9	100	40	10	フェニルfosフオノ酸マグネシウム	0.1	8.9.8	-0.9 +5.9
" 10	100	50	15	リン酸一ナトリウム塩	0.05	8.8.8	-0.8 +5.4
" 11	100	50	15	"	0.2	9.0.2	-1.1 +2.9
" 12	100	50	15	"	0.5	9.0.2	-1.1 +2.6
" 13	100	50	15	"	1.0	9.0.8	-1.1 +2.1
" 14	100	70	20	リン酸ニナトリウム塩	0.1	8.5.9	-0.7 +4.8
" 15	100	100	20	fosフオノ酸ガリウム塩	0.5	8.6.7	-1.0 +2.5
" 16	100	400	50	ジメチル亞fosフ オノ酸ナトリウム塩	3.0	8.6.9	-1.0 +6.3
比較例 1	100	50	15	—	—	8.7.6	-0.4 +8.1

第1表の結果から、リン化合物又はその金属塩を加えないものではロ値が大で黄色味が多いが、本発明の組成物ではロ値が低下し、色調が改善されていることがわかる。なお、熱変形層、被覆樹脂等の色調以外の物性は、リン化合物又はその金属塩を加えたことにより低下しなかつた。

実施例 17～20 および比較例 2～3

実施例 1～16 の方法におけるポリテトラメチレンテレフタレート（燃限粘度 0.72）の代りにポリテトラメチレン-2,6-ナフタレンジカルボキシレート（燃限粘度 0.75）を用いたものについての結果を第2表に示した。

第 2 表

例	組成					色調		
	ポリテトラメチレン-2,6-ナフタレンジカルボキシレート（部）	ポリカーボネート（部）	ブタジエン系グラフト共重合体（部）	リン化合物又はその金属塩		L	a	b
				種	量（部）			
実施例 17	1.00	1.50	5	無	0.3	9.0.3	-1.1	+2.6
18	1.00	1.50	4.0	リン酸	2.0	8.8.2	-1.2	+2.5
19	1.00	3.0	1.0	無	0.05	8.9.7	-0.9	+4.6
20	1.00	1.00	2.0	リン酸-ナトリウム	0.5	8.7.8	-1.1	+3.1
比較例 2	1.00	5.0	5	—	—	8.8.6	-0.1	+7.9
3	1.00	1.00	2.0	—	—	8.6.2	-0.5	+1.0.1

平2表の結果より、リン化合物又はその金属塩を加えた本発明の組成物は、これらを添加しない比較例2～3の組成物に比べて色調が著しく改善されていることが判る。

なお、この場合にも、リン化合物又はその金属塩を加えたことにより熱変形温度、衝撃強度等の色調以外の特性が低下することはなかつた。

特許出願人 帝人株式会社
代理人 弁理士 関田純一

特開昭50-67355 (7)

前記以外の発明者

山口県岩国市尾津町5丁目1046 稲葉智之

山口県岩国市尾津町1丁目203 稲田智美

山口県岩国市尾津町1丁目2807 稲葉智

住所変更届 厅内整理番号

昭和59年7月6日

特許庁長官殿

1. 事件の表示

特許昭 48-116713

⑥日本分類

⑤Int.CI²

C08L 33/18)
(C08L 69/00
C08L 67/02
C08L 9/00
C08L 25/10
C08L 33/10
C08L 33/18)

2. 住所を変更した者

事件と
の関係
特許出願人

旧住所 〒530 大阪市北区梅田1番地

新住所 〒541 大阪市東区南本町1丁目11番地

(300) 帝人株式会社

代表者 大屋晋三

3. 代理人

東京都千代田区内幸町2丁目1番1号(飯野ビル)

帝人株式会社内

(7726) 代理人 関田純一

